

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-314454

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/18

B

C 0 8 J 3/03

C E Y

C 0 9 D 133/02

3/075

C E Y

133/14

C 0 9 D 133/02

133/20

133/14

C 0 8 F 220/06

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-122407

(22) 出願日

平成10年(1998)5月1日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区蔵が関三丁目2番5号

(72) 発明者 桜井 信二郎

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 楠本 征也

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料用ラテックス、感熱記録材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来よりも高い水準の耐久性（耐水性、耐油性等）を有し、捺印性、印刷適性、更には発色感度及び走行安定性にも優れる保護層を備えた感熱記録材料、およびこれに用いられる感熱記録材料用ラテックスを提供する。

【解決手段】 感熱記録材料の保護層の結合材に、感熱記録材料用ラテックスを中和剤によりアルカリ溶解して得られた水溶性樹脂を用いる。この感熱記録材料用ラテックスは、(a) (メタ) アクリロニトリル10～40重量部、(b) ヒドロキシアルキルアクリレート15～40重量部、および(c) (メタ) アクリル酸10～40重量部、を重合体成分として含有し、(a)、(b)、および(c)の含有量の合計が60重量部以上であり、T_gが-10～50℃である共重合体からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 中和剤によりアルカリ溶解した後、感熱記録材料の保護層の結合材として用いられる感熱記録材料用ラテックスであって、(a) (メタ) アクリロニトリル10～40重量部、(b) ヒドロキシアルキルアクリレート15～40重量部、および(c) (メタ) アクリル酸10～40重量部、を重合体成分として含有し、(a)、(b)、および(c)の含有量の合計が60重量部以上であり、T_gが-10～50℃である共重合体からなる感熱記録材料用ラテックス。

【請求項2】 前記中和剤がアンモニアであることを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料用ラテックス。

【請求項3】 支持体上に熱により発色する感熱記録層を設け、さらにその上に、及び／又は該支持体の裏面に、結合材および充填材を主成分とする保護層を設けた感熱記録材料において、前記保護層の結合材は、感熱記録材料用ラテックスを中和剤によりアルカリ溶解して得られた水溶性樹脂であって、該感熱記録材料用ラテックスは、(a) (メタ) アクリロニトリル10～40重量部、(b) ヒドロキシアルキルアクリレート15～40重量部、および(c) (メタ) アクリル酸10～40重量部、を重合体成分として含有し、(a)、(b)、および(c)の含有量の合計が60重量部以上であり、T_gが-10～50℃である共重合体からなることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項4】 前記中和剤がアンモニアであることを特徴とする請求項3に記載の感熱記録材料。

【請求項5】 前記充填材の固形分重量含有率が、前記結合材100重量部に対して40～200重量部である請求項3または4に記載の感熱記録材料。

【請求項6】 (A) 支持体上に、熱により発色する感熱記録層を形成する工程と、(B) 感熱記録材料用ラテックスに中和剤を加えてアルカリ溶解し、水溶性樹脂とする工程と、(C) 該水溶性樹脂と充填材とを含む塗工液を、前記感熱記録層の上に、及び／又は前記支持体の裏面に塗布し、乾燥する工程とを含む感熱記録材料の製造方法であって、前記感熱記録材料用ラテックスは、

(a) (メタ) アクリロニトリル10～40重量部、

(b) ヒドロキシアルキルアクリレート15～40重量部、および(c) (メタ) アクリル酸10～40重量部、を重合体成分として含有し、(a)、(b)、および(c)の含有量の合計が60重量部以上であり、T_gが-10～50℃である共重合体からなることを特徴とする感熱記録材料の製造方法。

【請求項7】 前記中和剤がアンモニアであることを特徴とする請求項6に記載の感熱記録材料の製造方法。

【請求項8】 前記充填材の固形分重量含有率が、前記結合材100重量部に対して40～200重量部である請求項6または7に記載の感熱記録材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感熱記録方式によって画像を記録し得る感熱記録材料、および、感熱記録材料の保護層結合材として用いられる感熱記録材料用ラテックスに関する。

【0002】

【従来の技術】 感熱記録材料は、一般に、基体と該基体上に形成されている感熱記録層とからなり、熱ヘッド、熱ペン、レーザ光等で加熱することにより感熱記録層中の発色剤が瞬時に反応し、記録画像が形成される（特公昭43-4160号公報等）。

【0003】 このような感熱記録材料を用いると、熱ヘッド、熱ペン等により加熱するだけで画像が得られ、煩雑な現像工程が不要となる。また、感熱記録材料の支持体（紙、合成紙、合成樹脂フィルム等）に記録機能が設けられているため、記録機器はコンパクトで比較的簡単な構造となり、保守も容易となる。このため、ファクシミリ、工業用計測端末、医療用端末、ハンディーターミナル、POSシステム、発券システム等を含めた各種プリンターの出力記録シートとして、広範囲の分野に使用されている。

【0004】 しかしながら、上記感熱記録材料は種々の分野において利用されることから、日常の取り扱いにおいて、以下の課題を有していた。

①感熱記録材料に水が接触した時に記録層が脱落することがあった。

②塩ビフィルムやシートを重ねた際、塩ビに含まれる各種可塑剤により消退色が生じることがあった。

③油脂や溶剤に触れた際、消退色、発色が生じることがあった。

【0005】 かかる課題を解決すべく、感熱記録層中のバインダーや発色材料について種々の改良検討がなされてきたが、耐水性、耐可塑剤性、耐油脂性、耐溶剤性等をすべて満足させるものは得られていない。特に、近年、益々感熱記録材料の用途拡大が図られる中、更に高い耐久性が求められる状況にあっては、感熱記録層中のバインダーや発色材料の改良のみでは前述の問題点を改善することは困難である。

【0006】 そこで、かかる問題への対策として、感熱記録層の上に保護層を形成する方法が提案されている

（例えば、特開昭-56126183号公報、特開昭56-13993号公報、特開昭57-188394号公報等）。

【0007】 ところが、上記公報により開示されている保護層は、記録層や記録画像の耐久性をある程度高めることができるものの、近年望まれている高い耐久性の要求を十分に満たすものではなかった。

【0008】 これに対し、特開昭60-059193号公報には、以下のような表面保護層形成剤に関する技術が開示されている。すなわち、(メタ) アクリルアミ

ド、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステル等及びカルボキシル基含有ビニル単量体との特定割合からなる共重合体塩に、エポキシ基含有架橋剤を配合した、耐油、耐水保存性を与える加工紙の表面保護層形成剤に関する技術が開示されている。具体的には、(A)(メタ)アクリルアミド45～85(重量)％、(2)(メタ)アクリル酸の低級アルキル(好適にはC1～C4)エステルもしくはヒドロキシ低級アルキルエステルの1種以上10～50％、及びカルボキシル基を有するビニル単量体の1種以上5～20％との共重合体のアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩の水溶液に、(B)エポキシ基を有する架橋剤(例；ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル等、水溶性のものが好適)を配合することにより、耐水性、耐油性等に優れた表面保護層形成剤が得られるとされている。

【0009】しかしながら、この技術は、(メタ)アクリルアミドが必須構成要素であり、かつ、組成比が高いために、得られる表面保護層形成剤は、架橋剤添加前は、水溶液であり、表面保護層を形成させるためには、架橋剤が必須であった。

【0010】さらに近年においては、用途拡大に伴い、保護機能と同時に感熱記録材料の新たな機能担持層としての働きが保護層に求められるようになってきている。これとの関係で、保護層の結合材に対し従来より更に高いレベルの耐水性、耐油性等が求められるようになってきており、上述の特開昭60-059193号公報記載の技術では、必ずしもかかるニーズに充分に応えることはできなかった。この点について以下、説明する。

【0011】保護層に求められる新たな機能として、例えば出力シートへの捺印性(領収書)、ラベルシート等への印刷適性が挙げられる。このような機能を発現させるためには、保護層中に無機、有機の充填材を含有させることが一般的に行われるが、捺印性、印刷適性を満足させるにはこれら充填材を多量に含有させなければならない。この場合、塗膜欠陥が生じ易くなったり、特にシート、フィルムのような柔軟な支持体では取り扱い際に保護層に割れが生じる等、塗膜の保護機能が低下する。このため、機能担持層としての機能と保護機能とを両立させることは困難であり、これらを両立させる技術は未だ見出されていないのが現状である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記事情に鑑み、本発明は、従来よりも更に高い水準の耐久性(耐水性、耐油性等)を有し、捺印性、印刷適性、更には発色感度及び走行安定性にも優れた保護層を備えた感熱記録材料、およびこれに用いられる感熱記録材料用ラテックスを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明は、以下の[1]～[8]に記載した事項により特定

される。

【0014】[1] 中和剤によりアルカリ溶解した後、感熱記録材料の保護層の結合材として用いられる感熱記録材料用ラテックスであって、(a)(メタ)アクリロニトリル10～40重量部、(b)ヒドロキシアルキルアクリレート15～40重量部、および(c)(メタ)アクリル酸10～40重量部、を重合体成分として含有し、(a)、(b)、および(c)の含有量の合計が60重量部以上であり、Tgが-10～50℃である共重合体からなる感熱記録材料用ラテックス。

【0015】[2] 前記中和剤がアンモニアであることを特徴とする[1]に記載の感熱記録材料用ラテックス。

【0016】[3] 支持体上に熱により発色する感熱記録層を設け、さらにその上に、及び/又は該支持体の裏面に、結合材および充填材を主成分とする保護層を設けた感熱記録材料において、前記保護層の結合材は、感熱記録材料用ラテックスを中和剤によりアルカリ溶解して得られた水溶性樹脂であって、該感熱記録材料用ラテックスは、(a)(メタ)アクリロニトリル10～40重量部、(b)ヒドロキシアルキルアクリレート15～40重量部、および(c)(メタ)アクリル酸10～40重量部、を重合体成分として含有し、(a)、(b)、および(c)の含有量の合計が60重量部以上であり、Tgが-10～50℃である共重合体からなることを特徴とする感熱記録材料。

【0017】[4] 前記中和剤がアンモニアであることを特徴とする[3]に記載の感熱記録材料。

【0018】[5] 前記充填材の固形分重量含有率が、結合材100重量部に対して40～200重量部である[3]または[4]に記載の感熱記録材料。

【0019】[6] (A)支持体上に、熱により発色する感熱記録層を形成する工程と、(B)感熱記録材料用ラテックスに中和剤を加えてアルカリ溶解し、水溶性樹脂とする工程と、(C)該水溶性樹脂と充填材とを含む塗工液を、前記感熱記録層の上に、及び/又は前記支持体の裏面に塗布し、乾燥する工程とを含む感熱記録材料の製造方法であって、前記感熱記録材料用ラテックスは、(a)(メタ)アクリロニトリル10～40重量部、(b)ヒドロキシアルキルアクリレート15～40重量部、および(c)(メタ)アクリル酸10～40重量部、を重合体成分として含有し、(a)、(b)、および(c)の含有量の合計が60重量部以上であり、Tgが-10～50℃である共重合体からなることを特徴とする感熱記録材料の製造方法。

【0020】[7] 前記中和剤がアンモニアであることを特徴とする[6]に記載の感熱記録材料の製造方法。

【0021】[8] 前記充填材の固形分重量含有率が、結合材100重量部に対して40～200重量部で

ある〔6〕または〔7〕に記載の感熱記録材料の製造方法。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の感熱記録材料用ラテックスは、中和剤によりアルカリ溶解した後、感熱記録材料の保護層の結合材として用いられる。酸性領域では低粘度のラテックスとして取り扱うことができ、中和剤（アルカリ）の添加により容易にアルカリ溶解して水溶化することができるため、水溶性樹脂をバインダーとして用いた場合に比べ取り扱い性に優れる等の利点がある。なお、本発明における「アルカリ溶解」とは、アンモニア（水）等のアルカリの添加により、ラテックスの少なくとも一部が溶解し、水溶性樹脂とすることをいう。ラテックスのアルカリ可溶度（ラテックス全体に対するアルカリ溶解部分の割合）は、たとえば以下のようにして測定される。すなわち、固形分10%に調製したラテックスへアンモニア水を加えてpH約8.0とし、アルカリ溶解した液の光線透過率を可視分光光度計で測定し、この値をもってアルカリ可溶度の指標とすることができる。この光線透過率が30%以上であることが好ましく、50%以上であることが更に好ましく、70%以上であることが最も好ましい（水を100%とする。）。光線透過率（アルカリ可溶度）の値を上記範囲とすることにより、保護層に含まれる充填剤等に対する接着力を充分にし、保護層の結合材としての諸機能が良好に発揮される。なお、アルカリ可溶度は、上記測定方法以外にも、例えば粘度を測定する方法等によっても評価することができる。

【0023】本発明における感熱記録材料とは、支持体上に熱により発色する感熱記録層を設け、さらにその上に、及び／又は該支持体の裏面に、結合材および充填材を主成分とする保護層を設けた記録材料をいう。感熱記録層は、通常、電子供与性の塩基性染料と、有機又は無機の電子受容性物質とを主成分とし、これに結合材、充填材、増感材、滑材等が適宜配されてなる。

【0024】本発明において、感熱記録材料用ラテックスは、（a）（メタ）アクリロニトリル10～40重量部、（b）ヒドロキシアルキルアクリレート15～40重量部、（c）（メタ）アクリル酸10～40重量部、を重合体成分として含有する。また後述するように、必要に応じて上記以外の単量体を含めることもできる。以下、これらの各成分が、感熱記録材料の特性等に及ぼす作用について説明する。

【0025】（メタ）アクリロニトリルは、耐熱性（走行安定性）、耐可塑剤性、耐油性、および耐有機溶剤性の向上に優れた効果を示す。（メタ）アクリロニトリルの使用量は、感熱記録材料用ラテックスの固形分100重量部中、10～40重量%であり、好ましくは15～35重量%である。（メタ）アクリロニトリルの使用量が10重量%未満では必要な耐熱性が得られず、走行安

定性に支障をきたし、更に十分な耐可塑剤性が得られない場合がある。40重量%を超えると中和しても水溶化せず、重合も安定に進行しなくなる場合がある。

【0026】ヒドロキシアルキルアクリレートは、耐可塑剤性を保持しつつ適度な柔軟性を付与する役割を有する。感熱記録材料用ラテックス中に占める割合として、15～40重量%であり好ましくは20～30重量%である。15重量%未満では必要な柔軟性に欠け、40重量%を超えると親水性が増してエマルジョンとしての形態を保てなくなると同時に耐水性も悪化する。

【0027】（メタ）アクリル酸は、感熱記録材料用ラテックスの樹脂骨格中にカルボキシ基を導入することによってアルカリ可溶性を付与し、中和剤の添加によりラテックスを水溶性樹脂にする役割を有する。ラテックスを水溶性樹脂に変化させることによって、充填材への結合性が著しく向上し、多量の充填材含有下でも優れた保護層を形成できる。また、必要により加えられる低温架橋剤の官能基として有用に作用する。（メタ）アクリル酸の使用量は感熱記録材料用ラテックス中、10～40重量%であり、好ましくは15～30重量%である。10重量%未満では十分なアルカリ可溶性が得られず、得られる水溶性樹脂の安定性も劣る。40重量%を超えると、感熱層に発色（かぶり）が生じることがある。

【0028】また必要に応じて、上記単量体と共重合可能なその他の単量体を含めることもできる。適当な単量体を選択し、適当量、重合体成分に含めることで、感熱記録材料用ラテックスの製造安定性を高め、耐水性を高めることができる。

【0029】この単量体の使用量は、感熱記録材料用ラテックス中、40重量%未満、好ましくは25重量%未満とする。40重量%を以上とすると、耐可塑剤性が悪化したり、また、場合によっては耐水性が悪化する等、耐水性と耐可塑剤性のバランスをとるのが困難となる。この単量体の例として、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ラウリル、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタアクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸2-アミノエチル、（メタ）アクリル酸2-（N-メチルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（N,N-ジメチルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸グリシジル等の（メタ）アクリル酸エステル類、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸類、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル単量体類、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等のN-置換不飽和カルボン酸アミド等が挙げられる。中でもスチレン及び／又はアルキル鎖長の長い（メタ）アクリル酸エステル等、比較的親油性のものが好ましく用いられる。

【0030】本発明における感熱記録材料用ラテックスのガラス転移点は $-10\sim 50^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ である。ガラス転移点が -10°C 未満であると耐熱性が充分でないため、保護層が熱ヘッドに張り付く、いわゆるスティッキング現象を生じやすくなる。一方、 50°C を超えると保護層が脆くなるため、特に柔らかいシートを支持体とした場合、取り扱う際に保護層に割れが生じて目的とする機能を損なう場合がある。

【0031】本発明の感熱記録材料用ラテックスの平均粒子径は、特に制限がないが、好ましくは $50\sim 500\text{nm}$ 、さらに好ましくは $100\sim 300\text{nm}$ の範囲とする。 50nm 未満では系の粘度が著しく高くなることがあり、この場合、製造時の樹脂濃度を低くしなければならず経済上不利になる。また、アルカリを添加した際、表面積が大きいため部分的に可溶化が進んでマダ粉状になり、均一な可溶化が困難となる場合がある。一方、 500nm を超えると、表面積が大きいため可溶化時間が長くなり、作業上問題となる場合がある。

【0032】本発明の感熱記録材料用ラテックスを得る方法は、公知の乳化重合技術に従えばよく、必要に応じて、重合安定性を付与するために乳化剤を用いることができる。例えば、高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、アルキルフェニルエーテルスルホン酸塩等のアニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型等の非イオン界面活性剤を単独もしくは二種以上の組み合わせで使用することもできる。これらの乳化剤の使用量については、特に制限はないが、樹脂の耐水性を考慮すると必要最小量とするのが好ましい。

【0033】さらに、感熱記録材料用ラテックスを重合する際に使用する重合開始剤としては、通常の乳化重合に用いられているものが挙げられる。これらとしては、過硫酸塩、過酸化水素等の水溶性開始剤、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル等の油性開始剤、あるいはレドックス系開始剤が使用される。重合開始剤の量について特に制限はなく、公知技術に従えばよいが、単量体 100 重量部に対して $0.1\sim 10$ 重量部の範囲で用いられ、好ましくは $0.1\sim 5$ 重量部である。

【0034】また、分子量調節剤（連鎖移動剤）としては、 t -ドデシルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン等のメルカプタン類、 α -メチルスチレンダイマー、低分子ハロゲン化合物等が必要に応じて用いられる。これらの使用量により分子量が調整できるが、分子量が高すぎると、感熱記録材料用ラテックスを中和剤によりアルカリ溶解した際、粘度が著しく高くなり作業性に支障をきたすので、 10% 水溶液粘度としたときに $100\sim 3000$ ミリパスカルの範囲になる分子量とすることが好ましい。

【0035】以上により得られた感熱記録材料用ラテッ

クスを中和剤により水溶化した樹脂を保護層の結合材として用いることにより、優れた耐久性を有し、捺印性、印刷適性、更には発色感度及び走行安定性にも優れた感熱記録材料を得ることができる。

【0036】本発明の感熱記録材料用ラテックスを水溶化するために加える中和剤としては、アンモニア（アンモニア水）が好適に用いられる。他の例として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、および各種アミン類が挙げられるが、使用を避けることが好ましい。水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを用いると、耐水性を低下させ、熱ヘッドを損傷させることがあり、各種アミン類を用いると、熱発色時の減感作用が大きくなるからである。アンモニア水を用いた場合は、このような問題が発生せず、また、比較的低温で離脱し易いので保護層形成後、良好な耐水性が得られる。

【0037】本発明における充填材としては、例えば、カオリン、焼成カオリン、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム等の無機充填材、尿素-ホルマリン樹脂、ポリスチレン微粉末等の有機微粒子が挙げられ、一種あるいは二種以上の組み合わせで用いられる。但し、充填剤の隠蔽力が大きすぎると印字濃度が低くなる場合があるので、印字濃度に支障を与えないように、種類および添加量を適宜選択する必要がある。

【0038】充填材の使用量は、感熱記録材料用ラテックス 100 重量部に対して、好ましくは $40\sim 200$ 重量部、さらに好ましくは $60\sim 150$ 重量部である。 40 重量部未満では走行安定性、捺印性が十分に得られないことがある。一方、 200 重量部を超えると、充填剤が十分に結合されないことがあり、耐可塑性、耐溶剤性、印刷適性が十分に得られないことがある。

【0039】充填材の他に必要に応じて用いられる成分としては耐水化剤（架橋剤）、耐スティッキング性をより向上させるための高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミド、高結晶性のポリオレフィン微粒子等の滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、濡れ剤、PH調節剤、粘度調節剤、その他の助剤、添加剤類が挙げられる。

【0040】中でも、耐水化剤（架橋剤）は保護層をより堅牢化し、感熱層及び記録画像の耐久性を一段と向上せしめると同時に、熱ヘッド適性（スティッキング性、走行安定性）をより高めることができるので好適に用いられる。このような架橋剤の例としては、グリオキザール、ジメチロール尿素、多価アルコールのグリシジルエーテル、ケテンダイマー、ジアルデヒド澱粉、ポリアミドアミンのエピクロロヒドリン変性物、炭酸ジルコニウムアンモニウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、硼酸等が挙げられる。

【0041】本発明の感熱記録材料の結合材は、感熱記録材料用ラテックスを水溶化した樹脂を用いるが、必要により他の公知の結合材と併用してもよい。このような

結合材としては、一般に、公知の天然樹脂（例えば、アルギン酸ソーダ、澱粉、カゼイン、セルロース類）や合成樹脂を目的に合わせて使用できるが、中でもポリビニルアルコールの変性物が好ましく、例えばそれらの変性物の例として、カルボキシル基変性、アセトアセチル基変性、エポキシ基変性、シラノール基変性、アミノ基変性、オレフィン変性、アミド変性、ニロリル変性等が挙げられる。

【0042】本発明の感熱記録材料用ラテックスを使用した結合材を適用する部位は、感熱記録層の上、支持体の裏面に限られず、保護層の機能を向上させ得る部位に適宜適用することができる。

【0043】また、本発明が適用される感熱記録層部の発色システムも特に限定するものではない。因みに、これら発色システムとしては、ロイコ染料とフェノール性物質に代表される酸性物質を利用したもの、イミノ化合物とイソシアネート化合物を利用したもの、ジアゾ化合物とカップラーを利用したものなどがある。

【0044】本発明の保護層は、通常支持体として紙、合成紙、フィルム上等に設けられた公知の感熱記録層上、及び／又は支持体の裏面、支持体と感熱記録層の間に、エアークリーフコート、グラビアコート、ロールコート、ロッドコート等により、乾燥後の重量で1～10g/m²塗布されることが好ましい。

【0045】以下、製造例及び比較製造例、実施例及び比較例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら諸例によって限定されるものでない。なお、以下の諸例中の部数及び％は特に指定のない場合は、すべて重量部及び重量％を表す。

【0046】

【実施例】（感熱記録材料用ラテックスの製造）

製造例A1

攪拌機、環流冷却機付きのセパラルフラスコに、水146部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.1部及び加硫酸カリウム1.0部を仕込み、窒素ガスで置換した後、70℃まで昇温した。次いで下記組成の乳化物を4時間かけて連続的に添加した後、温度を80℃まで上げ、3時間保持し、重合を完結させた。得られた水性共重合樹脂は外観が乳白色のエマルジョンであり、不揮発分が35%、粘度は10ミリパスカル、PHは4.5であった。

【0047】単量体乳化組成物

アクリロニトリル	30部
ヒドロキシエチルアクリレート	20部
ヒドロキシプロピルアクリレート	5部
メタアクリル酸	20部
ブチルアクリレート	20部
スチレン	5部
n-ドデシルメルカプタン	1部
水	40部

ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.1部
製造例A2～A7及び比較製造例B1～B7

単量体組成を変更した以外は製造例A1と同様にして、感熱記録材料用ラテックスA2～A7および比較製造例B1～B7を製造した。組成及び結果を表1にまとめて示す。

【0048】表中、ガラス転移点（T_g）、重合安定性、およびアルカリ溶解性の評価基準は以下のとおりである。

【0049】（ガラス転移点）ガラス転移温度（T_g）は示差走査熱量測定（DSC）により測定した。

【0050】（重合安定性）

○：乳白色の外観を示す安定なエマルジョン粒子であり、製造時における凝集体の発生や攪拌翼への付着物、残渣の発生がない。

△：乳白色の外観を示す安定なエマルジョン粒子が得られるが、製造時において、若干の凝集体が攪拌翼に付着している。あるいは、製造時、多量の水溶性ポリマーが生成し、系内の粘度が著しく高くなる。

×：凝集体の発生が多量で製造が困難。

【0051】（アルカリ溶解性）固形分が10%になるように調製したラテックスへ、28%アンモニア水をpH8.0を目標に攪拌しながら添加し、アルカリ溶解を行う。溶解度合いは紫外可視分光光度計（島津製作所製、UV-600）を用い、光路長10mmのガラス製セルにて、波長550nmの光線透過率にて測定した。脱イオン水の光線透過率を100%としたときに、以下の基準にて判定した。

○：光線透過率 70%以上

△：光線透過率 30%以上70%未満

×：光線透過率 30%未満

つぎに、製造例A1～A7、及び比較製造例B1～B7を保護層に用いて感熱記録材料とした実施例につき説明する。何れの実施例においても組成は重量部である。なお、比較製造例中、重合安定性に問題が生じたB2は以下の実施例に適用しなかった。

【0052】実施例1

製造例A1で得た感熱記録材料用ラテックス100部に水250部を加えて希釈後、28%のアンモニア水を、PH8を目標に徐々に添加し、感熱記録材料用ラテックスを水中に溶解した。更にそこに微粉末シリカ（水沢化学製：ミズカシルP-527）35部と粘度調製用の水を適量加えた後、サンドミルにて3時間混合分散し、塗工液を得た。次にこの塗工液に30%ステアリン酸亜鉛分散液8部を加え、均一になるよう再度混合してから、市販のファクシミリ用紙に乾燥重量で3g/m²になるようバーコートにて塗布乾燥し（60℃で30秒強制乾燥後、20℃/65%RH雰囲気下で7日間養生）、感熱記録材料を得た。

【0053】実施例2

製造例A5で得た感熱記録材料用ラテックスを用いたことと、微粉末シリカ35部の替わりに軽質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム）14部を用いた以外は実施例1と同様にして、本発明の実施例2の感熱記録材料を得た。なお、本実施例においては、アンモニア水を添加を行った際のラテックスのアルカリ可溶性がやや不十分であった。

【0054】実施例3

製造例A4で得た感熱記録材料用ラテックスを用いたことと、微粉末シリカ35部の替わりに軽質炭酸カルシウム52.5部を用いた以外は実施例1と同様にして、感熱記録材料を得た。

【0055】実施例4

製造例A2で得た感熱記録材料用ラテックスを用いたことと、微粉末シリカ35部の替わりに、軽質炭酸カルシウム28部とした分散液に、架橋剤として水性エポキシ系樹脂（三井化学（株）製：ユーラミンP-5600）12部を加えた以外は実施例1と同様にして、感熱記録材料を得た。なお、本実施例においては、アンモニア水を添加を行った際のラテックスのアルカリ可溶性がやや不十分であった。

【0056】実施例5

製造例A3で得た感熱記録材料用ラテックスを用いたことと、微粉末シリカ35部の替わりに水酸化アルミニウム（昭和電工：H-42）24.5部とした分散液に、架橋剤として炭酸ジルコニウムアンモニウム13%水溶液（第一希元素（株）製：ジルコゾールAC-7）14部を加えた以外は実施例1と同様にして、感熱記録材料を得た。

【0057】実施例6

製造例A6で得た感熱記録材料用ラテックスを用いたことと、微粉末シリカ35部の替わりに硫酸バリウム（堺化学工業：バリファインBF-1）42部とした以外は実施例1と同様にして、感熱記録材料を得た。

【0058】実施例7

製造例A7で得た感熱記録材料用ラテックスを用いたことと、微粉末シリカ35部の替わりにカオリン（エンゲルハード：UW-90）17.5部とした分散液に、架橋剤として多価アルコールのグリシジルエーテル（長瀬産業：デナコール512）3.5部を添加した以外は実施例1と同様にして、感熱記録材料を得た。

【0059】比較例1

比較製造例B1で得た感熱記録材料用ラテックスを用いた以外は実施例1と同様にして比較例1の感熱記録材料を得た。なお、本比較例においては、アンモニア水を添加を行った際のラテックスのアルカリ可溶性がやや不十分であった。

【0060】比較例2

比較製造例B3で得た感熱記録材料用ラテックスを用いた以外は実施例4と同様にして、感熱記録材料を得た。

なお、本比較例においては、アンモニア水を添加を行った際にラテックスのアルカリ可溶性が不十分であり、水溶性化しなかった。

【0061】比較例3

比較製造例B4で得た感熱記録材料用ラテックスを用いた以外は実施例3と同様にして感熱記録材料を得た。なお、本比較例においては、アンモニア水を添加を行った際のラテックスのアルカリ可溶性がやや不十分であった。

【0062】比較例4

比較製造例B5で得た感熱記録材料用ラテックスを用いた以外は実施例2と同様にして感熱記録材料を得た。

【0063】比較例5

比較製造例B6で得た感熱記録材料用ラテックスを用いた以外は、実施例4と同様にして、感熱記録材料を得た。なお、本比較例においては、ラテックスにアンモニア水を添加する前に、既に半水可溶状態であった。

【0064】比較例6

比較製造例B7で得た感熱記録材料用ラテックスを用いた以外は、実施例4と同様にして、感熱記録材料を得た。

【0065】以上、実施例1～7、比較例1～6で得られた感熱記録材料を以下の方法で評価した。評価結果を表1、表3に示す。

（1）耐水性

未発色部及び140℃の熱ブロックを1秒間当て発色した感熱記録面を、学振型摩擦堅牢試験機（但し、無加重にて使用）を用いて、水を含ませたガーゼにて20回こすり、感熱記録面の状態を目視にて評価した。

◎：変化しない。

○：若干こすった跡が残る。

△：若干欠落する。

×：欠落する。

（2）耐油性

上記同様に発色した感熱記録面に、天ぷら油を一滴落とし、更にガーゼで軽くふき取る様にして延ばし、室温で6時間放置後の退色度合いを目視にて評価した。○：退色しない。

△：若干退色している。

×：かなり退色している。

（3）耐可塑性

上記同様に発色した感熱記録面に透明タイプの電気絶縁用ポリ塩化ビニル粘着テープ（日東電工製）を貼り付け、40℃にて24時間放置した後剥がして、非テープ張り付け部とテープ張り付け部の濃度をマクベス濃度計にて測定し、濃度保持率（%）を次式により算出した（値が高い程、良好）。

濃度保持率（%）＝（テープ張り付け部のマクベス濃度）÷（非テープ貼り付け部のマクベス濃度）×100

（4）耐溶剤性

非発色面を、エタノールを含浸させたガーゼでなぞり、発色度合いを目視にて評価した。

○：発色しない。

△：若干発色する。

×：発色する。

(5) 走行安定性(耐スティッキング性)

感熱印字装置(大倉電気製TH-PND)を使用して、以下の条件によって印字し、その時の音(パチパチ音)の程度とヘッドの汚れ具合を総合的に評価した。

印加電圧 : 24V

パルス幅 : 1.74ms

印加エネルギー : 0.34mJ/ドット

○：音がせず、ヘッド汚れもなく、紙送りがスムーズ。

△：若干音があるが、ヘッド汚れもなく、紙送りも支障がない。

×：パチパチと音が大きい。ヘッド汚れが見られ、紙送りに支障有り。

(6) 発色感度

上記と同様条件にて印字し、印字面の濃度をマクベス濃度計にて測定した。

(7) 耐折り割れ性

未発色の感熱記録面側を表にして、これを軽く指の腹で二つに折りにする。次に一面に直してから、記録面側の折り目部分を油性淡色マーカー(ゼブラ製:ハイマッキー

ー(黄色))にてなぞり、保護層の折り割れ度合いを観察した。折り割れが発生すると、マーカー中の有機溶剤が感熱記録層中へ含浸し発色するので、その程度を目視にて評価した。

○：折り割れの発生なし。

△：若干折り割れあり。

×：折り目に沿い折り割れが発生。

(8) 捺印性

感熱記録面側にシャチハタXスタンパーインキ(シャチハタ工業社製)を用いて捺印を行い、直後にその上をガーゼ擦り、捺印部のにじみ度合いを目視にて評価した。

○：捺印部に変化が観られない。

△：捺印部に若干にじみが発生。

×：捺印部がにじみ、判読出来ない。

(9) 印刷適性

RI印刷適性試験機(明治製作所)を用い、インキ(東洋インキ製:SMXタック25)で印刷を行い、保護層の剥がれ(ピッキング)度合いを目視にて評価した。

○：ピッキングの発生なし。

△：若干ピッキング発生

×：ピッキングが発生。

【0066】

【表1】

〈表-1〉 製造例 A-1~A-7、および比較製造例B-1~B-7

成分	組 成	製 造 例							比 較 製 造 例						
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
a	アクリロニトリル	30		35	15	40	10	35		10	35	10	35		
	メタアクリロニトリル		10		10				30						
b	ヒドロキシエチル アクリレート	20		30		30	25	10		25	35		30	20	20
	ヒドロキシプロピル アクリレート	5	5						5	25	10	20		5	5
	ヒドロキシブチル アクリレート		15	10	30			25	10			20			
c	アクリル酸				10	20	20					10			
	メタアクリル酸	20	30	10	10		20	30	10	20	5		25	20	20
d	ブチルアクリレート	20	40	10	25	5	20		30	20	10	30		5	20
	スチレン	5		5		5	5		15		5	10	10	5	5
	アクリルアミド													45	
	メチルメタ アクリレート														30
a + b + c		75	60	85	75	90	75	100	55	80	85	60	90	45	45
Tg (°C)		31	-2	18	-10	50	29	26	24	6	25	-21	65	38	30
エマルジョン重合安定性		○	○	○	○	△	○	△	○	×	○	○	○	△	○
アルカリ可溶性		○	○~△	○	○	△	○	○	△	△	×	△	○	△	○

【0067】

【表2】

(表-2) 製造例A-1~A-7、および比較製造例B-1~B-7

	製造例又は 比較製造例	充填材種	結合剤/充填材 (乾燥重量比)	中和剤	架橋剤
実施例-1	A1	微粉末シリカ	100/100	アンモニア	
実施例-2	A5	軽質炭酸 カルシウム	100/40	アンモニア	
実施例-3	A4	軽質炭酸 カルシウム	100/150	アンモニア	
実施例-4	A2	軽質炭酸 カルシウム	100/80	アンモニア	ユーラミン P5600
実施例-5	A3	水酸化 アルミニウム	100/70	アンモニア	シリコ ソール AC-7
実施例-6	A6	硫酸バリウム	100/120	アンモニア	
実施例-7	A7	カオリン	100/50	アンモニア	テナコール 512
比較例-1	B1	微粉末シリカ	100/100	アンモニア	
比較例-2	B3	軽質炭酸 カルシウム	100/80	アンモニア	P5600
比較例-3	B4	軽質炭酸 カルシウム	100/150	アンモニア	
比較例-4	B5	軽質カルシウム	100/40	アンモニア	
比較例-5	B6	軽質炭酸 カルシウム	100/80	アンモニア	P5600
比較例-6	B7	軽質炭酸 カルシウム	100/80	アンモニア	P5600

備考: 比較製造例B2は重合安定性が著しく悪く、供試しなかった。

【0068】

【表3】

(表-3) 製造例A-1~A-7、および比較製造例B-1~B-7

	耐水性	耐油性	濃度保持率 (%)	耐溶剤性	走行安定性	発色感度	耐折り割れ	捺印性	印刷適性	その他
実施例-1	○	○	100	○	○	1.37	○	○	○	
実施例-2	○	△	92	△	○	1.40	○	○	△	
実施例-3	○	○	95	○	○	1.30	△	○	○	
実施例-4	◎	○	75	○	△	1.30	○	○	○	
実施例-5	◎	○	95	△	○	1.34	△	○	○	
実施例-6	○	○	93	○	○	1.40	○	○	○	
実施例-7	○	○	100	○	○	1.41	○	△	○	若干かぶり
比較例-1	◎	△	10	△	○	1.29	○	○	○	
比較例-2	◎	×	0	×	○	1.24	○	○	×	
比較例-3	○	○	0	○	×	1.40	○	△	○	
比較例-4	○	○	100	○	○	1.42	×	△	×	
比較例-5	×	○	78	△	△	1.32	△	○	△	
比較例-6	△	○	35	○	○	1.06	△	○	○	

【0069】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の感熱記録材料用ラテックスは、特定の単量体を特定部数使用しているため、アルカリ可溶性および重合安定性に優れるとともに、感熱記録材料の保護層の結合材として用いた場

合、感熱記録体の使用される諸環境下での耐久性や、捺印性、印刷適性を著しく向上させることができる。

【0070】また本発明の感熱記録材料は、上記感熱記録材料用ラテックスを保護層の結合材に用いているため、諸環境下における耐久性、捺印性、印刷適性に優

れ、広範な分野への適用することができる。

【0071】また本発明の感熱記録材料の製造方法は、
上記感熱記録材料用ラテックスをアルカリ溶解し、水溶
性樹脂としたものを塗工液中に含有させ、これを所定箇

所に塗布するという工程をとるため、上記のような利点
を有する感熱記録材料を、煩雑な工程を経ることなく簡
便に製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 133/20

C 0 8 F 220/28

// C 0 8 F 220/06

220/44

220/28

B 4 1 M 5/18

1 0 1 E

220/44

C 0 8 J 3/03

C E Y